

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 janvier 2007 (11.01.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/003576 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01L 29/12 (2006.01) *H01L 29/861* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2006/063692

(22) Date de dépôt international : 29 juin 2006 (29.06.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
05 51848 30 juin 2005 (30.06.2005) FR
06 50145 16 janvier 2006 (16.01.2006) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : **COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE** [FR/FR]; 25
Rue Leblanc, Immeuble Le Ponant D, F-75015 Paris (FR).
UNIVERSITE PARIS SUD (PARIS XI) [FR/FR]; 15,
Avenue Georges Clémenceau, F-91405 Orsay (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **SOUKI-
ASSIAN, Patrick** [FR/FR]; 18 Rue Alexandre Dumas,
F-78470 Saint Remy Les Chevreuse (FR). **SILLY, Math-
ieu** [FR/FR]; Studio 3301, Résidence De L'île - 14 Rue
Du Docteur Collé, F-91440 Bures Sur Yvette (FR).
CHARRA, Fabrice [FR/FR]; 19, Rue Toulouse-lautrec,
F-91460 Marcoussis (FR).

(74) Mandataire : **POULIN, Gérard**; Brevatome, 3, Rue Du
Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

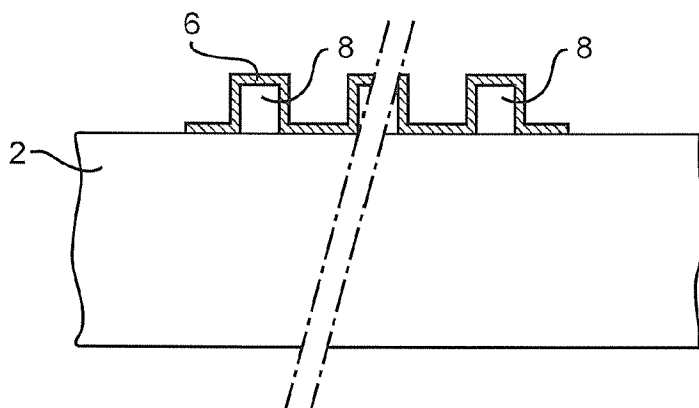
Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: NANOSTRUCTURES WITH NEGATIVE DIFFERENTIAL RESISTANCE AND METHOD FOR MAKING SAME

(54) Titre : NANOSTRUCTURES A RESISTANCE DIFFERENTIELLE NEGATIVE ET LEUR PROCEDE DE FABRICATION



(57) Abstract: The invention concerns nanostructures of 0, 1, 2 and 3 dimensions, with negative differential resistance and a method for making said nanostructures. The inventive nanostructure is in particular useful in nanoelectronics. It comprises at least one structure (32) or at least a plurality of said at least one structure, on the surface of a silicon carbide substrate (30), the structure being selected among quantum connection pads, atomic segments, atomic lines and aggregates, and at least one metal deposit (34), said metal deposit covering at least the structure or at least the plurality of said at least one structure, or the combination of at least two of said structures with 0, 1, 2 or 3 dimensions.

(57) Abrégé : Nanostructures à 0, 1, 2 et 3 dimensions, à résistance différentielle négative et procédé de fabrication de ces nanostructures. Une nanostructure conforme à l'invention est notamment utilisable en nano-électronique. Elle comprend au moins une structure (32) ou au moins une pluralité de ladite au moins une structure, à la surface d'un substrat de carbure de silicium (30), la structure étant choisie parmi les plots quantiques, les segments atomiques, les lignes atomiques et les agrégats, et au moins un dépôt de métal (34), ce dépôt de métal recouvrant au moins la structure ou au moins la pluralité de ladite au moins une structure, ou de la combinaison de 2 ou plus de ces nanostructures à 0, 1, 2 ou 3 dimensions.

WO 2007/003576 A1

NANOSTRUCTURES A RESISTANCE DIFFERENTIELLE NEGATIVE ET LEUR PROCEDE DE FABRICATION

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne des nanostructures à résistance différentielle négative (RDN) (en anglais, *negative differential resistance (NDR)*) et un procédé de fabrication de ces nanostructures.

L'invention s'applique notamment au domaine de la nanoélectronique. En particulier, elle permet d'obtenir des structures se comportant comme des diodes Esaki unidimensionnelles à l'échelle atomique.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Les diodes à effet tunnel (en anglais, *tunnel diodes*), ou diodes Esaki, classiques sont généralement constituées d'un matériau semiconducteur de type p, pauvre en électrons, et d'un matériau semiconducteur de type n, riche en électrons. Au niveau de la jonction entre ces deux matériaux apparaît une région de charge d'espace (en anglais, *space-charge region*), appelée ZCE (en anglais, *SCR*).

Pour obtenir un effet tunnel, il est admis que les conditions suivantes doivent être remplies : (a) le niveau de Fermi doit être situé dans la bande de valence du côté p et dans la bande de conduction du côté n, (b) l'épaisseur de la ZCE doit être

suffisamment petite pour que la probabilité de passage par effet tunnel soit suffisante, et (c) il faut qu'à la même énergie, des électrons et des trous soient respectivement disponibles dans la bande de conduction et dans la bande de valence.

Les diodes Esaki possèdent ainsi une résistance différentielle négative ou RDN (en anglais, *NDR*) : sur une certaine plage de la caractéristique $I(V)$, on y observe un effet de diminution du courant lors de l'augmentation de la tension.

Une diode à effet tunnel peut être préparée en formant une hétérostructure à deux couches, par exemple à partir de composés semiconducteurs III-V. Ces composés peuvent être choisis par exemple parmi GaAs, GaP, GaN et GaAlAs.

Au sujet des diodes à effet tunnel, on peut se reporter au document suivant :

[1] Leo Esaki, *Physical Review* 109, 603 (1958).

Par ailleurs, on se reportera au document suivant :

[2] Lyo et Avouris, *Science* 245, 1369 (1989).

Ce document [2] divulgue des structures constituées de sites qui sont localisés sur une surface particulière. Ces sites sont formés au moyen de la pointe d'un microscope à effet tunnel et ont une RDN.

La surface particulière employée est préparée par exposition d'une surface de silicium (111) à du décaborane, à une température supérieure à 500°C. Cette surface est ensuite traitée par recuit thermique.

5 Les auteurs du document [2] constatent la présence de plots dont la densité d'états électroniques est plus importante pour les régions couvertes d'un atome de bore. Ces régions présentent une RDN.

On se reportera aussi au document suivant :

10

[3] US 2004 132 242, "Method for the production of one-dimensional nanostructures and nanostructures obtained according to said method", correspondent à FR 2 823 739.

15

Ce document divulgue un procédé de fabrication de nanostructures unidimensionnelles planes. Elles sont obtenues par formation de lignes atomiques parallèles, à la surface d'un substrat de
20 carbure de silicium, puis, par dépôt et adsorption sélective d'une matière entre ces lignes atomiques, mais pas sur ces lignes.

Selon la matière employée, les bandes ainsi obtenues peuvent être passivées avec du NO, du NH₃ ou
25 du soufre, ou peuvent être rendues électriquement conductrices avec un métal comme le potassium.

Ce document concerne ainsi les nanostructures unidimensionnelles. Toutefois, il ne divulgue pas un procédé d'obtention de structures se
30 comportant comme des diodes Esaki à l'échelle atomique.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

La présente invention concerne des nanostructures à résistance différentielle négative, qui présentent un grand intérêt en nanoélectronique, ainsi qu'un procédé de fabrication de ces nanostructures.

Les auteurs de la présente invention ont découvert de manière surprenante que des nanostructures ayant une résistance différentielle négative pouvaient être obtenues en formant certaines structures, notamment des plots quantiques (en anglais, *quantum dots*), également appelés nanocristaux (en anglais, *nanocrystals*), ou des lignes atomiques parallèles, à la surface d'un substrat de carbure de silicium, et en déposant un métal sur cette surface jusqu'à ce que le métal recouvre au moins lesdites structures.

L'invention permet ainsi de fabriquer des structures se comportant comme des diodes Esaki ponctuelles ou unidimensionnelles à l'échelle atomique.

De façon précise, la présente invention a pour objet une nanostructure ayant une résistance différentielle négative, cette nanostructure étant caractérisée en ce qu'elle comprend :

- au moins une structure ou au moins une pluralité de ladite au moins une structure, à la surface d'un substrat de carbure de silicium, la structure étant choisie parmi les plots quantiques (à 0 dimension), les segments atomiques (à 1 dimension), les lignes atomiques (à 1 dimension) et les agrégats (à 2 ou 3 dimensions), et

- au moins un dépôt de métal, ce dépôt de métal recouvrant au moins la structure ou au moins la pluralité de ladite au moins une structure, ou de la combinaison de deux ou plus de ces structures.

5 En particulier, chaque structure peut être un plot quantique ou une ligne atomique.

Par « plot quantique » (en anglais, *quantum dot*), les inventeurs entendent un regroupement de un à cinquante atomes. Il s'agit notamment d'atomes isolés, tels que des atomes ou des dimères de silicium ou d'argent sur une surface de SiC.

10 Par « segment atomique », les inventeurs entendent une ligne atomique courte, comportant de un à quatre atomes en largeur et une centaine d'atomes en longueur.

Par « agrégat » (en anglais, *cluster*), les inventeurs entendent un regroupement de plus de cinquante atomes (à 2 ou 3 dimensions), tels que des atomes ou des dimères de silicium ou d'argent sur une surface de SiC.

20 De préférence, le dépôt de métal a une épaisseur allant de une à cinq monocouches atomiques.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la ou les structures sont constituées de silicium.

25 Selon un autre mode de réalisation particulier, la ou les structures sont constituées de carbone.

De préférence, le carbure de silicium (SiC) a une structure cubique.

30

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la surface est une surface (100) du substrat de carbure de silicium cubique.

Le métal est de préférence choisi parmi les métaux dont la bande d est pleine (par exemple Ag, Au, Cu), les métaux alcalins, les métaux de transition, les métaux alcalino-terreux et les terres rares.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le métal est l'argent.

La présente invention concerne en outre un procédé de fabrication d'une nanostructure ayant une résistance différentielle négative, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on forme au moins une structure ou au moins une pluralité de ladite au moins une structure, à la surface d'un substrat de carbure de silicium, la structure étant choisie parmi les plots quantiques, les segments atomiques, les lignes atomiques et les agrégats, et

- on dépose un métal sur ladite surface, jusqu'à ce que ce métal recouvre au moins la structure ou au moins la pluralité de ladite au moins une structure, ou de la combinaison de deux ou plus de ces structures.

En particulier, chaque structure peut être un plot quantique ou une ligne atomique.

De préférence, l'épaisseur du métal déposé représente une à cinq monocouches atomiques de ce métal.

Selon un mode de mise en œuvre particulier du procédé objet de l'invention, la ou les structures sont constituées de silicium.

Selon un autre mode de mise en œuvre particulier, la ou les structures sont constituées de carbone.

De préférence, le carbure de silicium a une structure cubique (polytype 3C (ou β)).

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la surface est une surface (100) du substrat de carbure de silicium cubique.

La densité des structures, telles que des plots quantiques ou les lignes atomiques, peut être contrôlée et ajustée de manière à fabriquer des structures isolées, allant par exemple d'un plot quantique isolé, ou d'une ligne atomique isolée, à un super-réseau (en anglais, *super-lattice*) de structures diversement réparties sur la surface, par exemple des lignes atomiques massivement parallèles, selon les besoins et selon une méthode connue par le document suivant :

[4] FR 2 757 183 A - voir aussi l'article de Soukiassian et al., Physical Review Letters 79, 2498, 1997.

Plus particulièrement, dans le cas de plots quantiques, le contrôle et l'ajustement de la densité à la surface sont réalisés par auto-organisation, par le biais de la température et du temps de recuit, le

déplacement des plots quantiques se faisant selon l'arrangement cristallin présent.

Il s'agit d'un déplacement selon des lignes atomiques définies par le substrat, notamment lors de
5 l'utilisation d'une surface de β -SiC (100) 4x2.

Typiquement, pour obtenir des plots quantiques de silicium, c'est-à-dire des dimères, sur une surface d'un substrat de β -SiC, il faut porter la surface de ce substrat à une température supérieure à
10 800°C. Les lignes atomiques de silicium préalablement formées commencent à se décomposer, « dimère par dimère », en laissant des segments puis des lignes de lacunes de Si ainsi que des dimères de Si qui forment des plots quantiques.

15 Plus la température est importante et plus le phénomène est rapide. Aussi est-il souhaitable de travailler entre 800°C et 1200°C avec ce type de composé, et dans tous les cas à une température inférieure à la température de destruction de la
20 surface. A ce sujet, on se reportera au document suivant :

[5] (Aristov et al., Surface Science 440 (1999), L825-L830.

25

Les plots quantiques peuvent également être déplacés en modulant la température.

Le métal déposé est de préférence choisi
30 parmi les métaux dont la bande d est pleine, les métaux alcalins, comme le lithium ou le rubidium, les métaux

de transition, comme le platine ou le palladium, les métaux alcalino-terreux et les terres rares.

Avantageusement, il est choisi parmi l'argent, l'or, le cuivre, l'indium, le gallium, l'étain, le plomb, le tungstène, le molybdène, le niobium et l'aluminium. De manière préférentielle, ce métal est l'argent.

Comme on l'a vu, l'épaisseur du dépôt de métal vaut de préférence quelques monocouches atomiques. En particulier, elle vaut de préférence deux à trois monocouches pour l'argent, et une à deux monocouches pour un métal, comme par exemple le césium, dont les atomes ont un rayon important.

Des nanostructures unidimensionnelles ayant des RDN conformément à l'invention, présentent un grand intérêt dans le domaine de la commutation très rapide et le domaine des oscillateurs et des dispositifs à l'échelle atomique qui travaillent à de très hautes fréquences. Les structures obtenues sont ainsi de véritables composants actifs, ce qui est sans précédent.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description d'exemples de réalisation donnés ci-après, à titre purement indicatif et nullement limitatif, en faisant référence aux dessins annexés, sur lesquels :

- la figure 1 représente une courbe de SPS, ou courbe de spectroscopie tunnel (en anglais, *scanning tunnel spectroscopy*), dans laquelle l'intensité I ,

exprimée en nA, est tracée en fonction de la tension V, exprimée en mV, pour des conditions de régulation de l'émission d'électrons telles que les points de consigne (régulation) du courant soient peu différents de 10 nA et le point de consigne (régulation) de la tension soit peu différent de 4,9 V,

- la figure 2 est un agrandissement de la zone I de la courbe de la figure 1,

- les figures 3 à 5 sont des vues en coupe schématiques d'exemples de nanostructures conformes à l'invention,

- la figure 6 est une image STM d'une surface de SiC comportant des lignes et des plots quantiques de Si qui sont recouverts d'argent et présentent une résistance différentielle négative Rd,

- la figure 7 est une vue schématique d'une surface portant des plots quantiques que l'on a formés conformément à la présente invention,

- la figure 8 est une vue schématique d'une surface sur laquelle des plots quantiques ont été formés et organisés conformément à l'invention,

- la figure 9 est une vue en coupe schématique d'un substrat dont la surface porte un plot quantique recouvert de métal conformément à l'invention,

- la figure 10 est une vue en coupe schématique d'un substrat dont la surface porte plusieurs plots quantiques qui sont organisés et recouverts de métal conformément à l'invention, et

- la figure 11 est une vue de dessus schématique de la surface d'un substrat portant des

plots quantiques sur lesquels on dépose un métal à travers un masque.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

5 Un exemple de fabrication d'une nanostructure conforme à l'invention est donné ci-après, à titre purement indicatif et nullement limitatif.

 On commence par préparer une surface β -SiC
10 (100) pourvue de lignes atomiques.

 Plus précisément, dans l'exemple considéré, on prépare une surface de β -SiC(100) couverte de lignes atomiques de Si qui reposent sur une surface reconstruite c(4x2).

15 Pour la préparation générale de lignes atomiques, on se reportera au document suivant :

 [6] US 6 274 234, "Very long and highly stable atomic wires, method for making these wires, application in nanelectronics", correspondant à WO
20 98/27578.

 La procédure suivie dans l'exemple est donnée ci-après.

25 a) Un échantillon de carbure de silicium cubique (3C-SiC) est placé dans une enceinte, dans laquelle règne une pression inférieure à 5×10^{-9} Pa, et l'échantillon est chauffé par passage d'un courant directement dans cet échantillon, pendant plusieurs

heures à 650°C, puis plusieurs fois à 1100°C pendant une minute.

b) A l'aide d'une source de silicium
5 chauffée à 1300°C, on dépose plusieurs monocouches de silicium sur la surface (100) du SiC cubique.

c) Par des recuits thermiques, on évapore
de façon contrôlée une partie du silicium déposé
10 jusqu'à ce que la surface présente une organisation à l'échelle atomique (reconstruction) de symétrie 3x2. Cette symétrie de la surface peut être contrôlée par diffraction d'électrons.

15 Cette surface 3x2 est constituée de lignes atomiques de silicium extrêmement denses, reposant sur une surface entièrement composée d'atomes de silicium. De nouveaux recuits permettent de diminuer la densité de ces lignes de façon contrôlée et permettent par
20 exemple d'atteindre des densités 3x2, 5x2 ou encore 8x2.

Sur la surface ainsi obtenue, on dépose ensuite de l'argent. On procède comme cela est indiqué ci-après.

25 Dans une première étape, on prépare et l'on calibre une source d'argent. Pour ce faire une source d'atomes d'argent est placée dans une chambre à ultravide et dégazée de façon soignée. La source est considérée comme suffisamment dégazée quand
30 l'augmentation de pression dans la chambre, durant le

temps nécessaire pour évaporer une monocouche d'argent, ne dépasse pas 2×10^{-9} Pa.

L'étape suivante consiste à déposer des
5 atomes d'argent sur la surface précédemment obtenue. La
procédure à suivre est donnée ci-après.

La surface de SiC, comportant les lignes
atomiques de silicium, est alors introduite dans la
10 chambre à ultravide et placée à environ 3 cm de la
source d'argent. On chauffe alors la source par un
moyen adapté tel que l'effet Joule. Des atomes d'argent
s'évaporent alors de la source et se déposent sur la
surface de SiC.

15 On contrôle l'épaisseur du dépôt d'argent à
l'aide d'une balance à quartz. On peut également suivre
le signal XPS issu d'un niveau de cœur de l'argent.

Les atomes d'argent sont déposés de manière
à recouvrir les lignes atomiques de silicium. La
20 quantité d'argent à déposer correspond à trois
monocouches atomiques environ.

Afin d'opérer un contrôle plus précis sur
le dépôt, il est possible d'utiliser un ou plusieurs
masques, comme on le fait habituellement dans le
25 domaine de l'électronique. Ce ou ces masques peuvent
être par exemple constitués de SiO₂.

Dans l'exemple considéré, l'argent est
déposé de telle sorte qu'il recouvre entièrement les
atomes de silicium de la surface ainsi que les lignes
30 formées sur cette surface. Dans ce cas, la surface
formée possède une reconstruction de type c-4x2.

La nanostructure obtenue a une RDN. Pour mettre cette RDN en évidence, on étudie la réponse de la surface obtenue par STS, c'est-à dire par spectroscopie à effet tunnel (en anglais, *scanning tunneling spectroscopy*). Les lignes atomiques de Si, qui sont couvertes d'argent, donnent une réponse $I(V)$ qui présente une résistance différentielle négative. Ce n'est pas le cas de la surface qui est également couverte d'argent (2x3) mais située entre les lignes.

Sur la figure 1, on peut voir la courbe de spectroscopie $I(V)$ en valeur absolue, à l'échelle linéaire, pour les lignes atomiques recouvertes. La RDN est mieux mise en évidence sur la figure 2 qui est un agrandissement de la partie I de la figure 1, délimitée par des pointillés.

On a donc fabriqué un super-réseau de lignes atomiques massivement parallèles qui possèdent une résistance différentielle négative. Ces lignes atomiques se comportent comme des « diodes Esaki » unidimensionnelles à l'échelle atomique.

On précise que la courbe $I(V)$ de la figure 1 représente les variations de l'intensité I du courant qui passe par effet tunnel entre la pointe du microscope utilisé et l'échantillon étudié, en fonction de la tension V entre la pointe et l'échantillon.

La pointe du microscope a pu balayer l'échantillon et la réponse typique s'est présentée à chaque franchissement de ligne atomique.

Les figures 3 à 5 sont des vues en coupe schématiques d'exemples de nanostructures à RDN conformes à l'invention, formées sur une surface (100)

d'un substrat 2 en carbure de silicium à structure cubique.

La nanostructure de la figure 3 comprend une seule ligne atomique 4 de silicium sur la surface du substrat 2. Cette ligne 4 est recouverte d'une couche d'argent 6 dont l'épaisseur représente quelques monocouches d'argent, de préférence trois monocouches.

La nanostructure de la figure 4 comprend plusieurs lignes atomiques de silicium parallèles 8, formées sur la surface (100) du substrat 2. Dans cet exemple, la couche 6 recouvre chaque ligne 8 ainsi que les parties de la surface (100) qui sont comprises entre ces lignes.

La nanostructure de la figure 5 comprend plusieurs ensembles 10 de lignes atomiques de silicium 12 qui sont parallèles les unes aux autres. Ces ensembles sont espacés les uns des autres. De plus, dans chaque ensemble, une couche d'argent 14, dont l'épaisseur représente quelques couches atomiques d'argent, recouvre les lignes atomiques de cet ensemble ainsi que les parties de la surface (100), qui sont comprises entre ces lignes.

Dans les exemples des figures 3 à 5, on peut utiliser des masques (non représentés) pour déposer les couches d'argent aux endroits souhaités.

Un autre exemple de fabrication de nanostructures conformes à l'invention est donné ci-après, à titre purement indicatif et nullement limitatif.

On prépare encore une surface de β -SiC(100) couverte de lignes atomiques de Si qui reposent sur une

surface reconstruite $c(4 \times 2)$, et l'on accomplit les étapes a) et b), dont il a été question plus haut, puis l'étape suivante :

c1) Par des recuits thermiques, typiquement effectués entre 800°C et 1200°C , on évapore de façon contrôlée une partie du silicium déposé jusqu'à ce que la surface présente les nanostructures suivantes : des plots quantiques isolés (des dimères de silicium), des segments d'atomes de silicium ou encore des agrégats de silicium. Cette organisation de la surface peut être contrôlée par diffraction d'électrons.

Sur la surface ainsi obtenue, on dépose ensuite de l'argent en faible quantité. Dans le cas présent, l'argent est avantageusement déposé sur les plots quantiques isolés ; mais il peut être également déposé sur la surface entourant les plots.

Pour ce dépôt, on procède comme cela est indiqué plus haut (première étape et étape suivante).

La surface de SiC, comportant les nanostructures telles que définies ci-dessus, est alors introduite dans la chambre à ultravide et placée à environ 3 cm de la source d'argent. On chauffe la source par un moyen adapté tel que l'effet Joule. Des atomes d'argent s'évaporent alors de la source et se déposent sur la surface de SiC.

On contrôle l'épaisseur du dépôt d'argent à l'aide d'une balance à quartz. On peut également suivre le signal XPS issu d'un niveau de cœur de l'argent.

Les atomes d'argent sont déposés de manière à recouvrir les nanostructures de silicium. La quantité d'argent à déposer correspond à trois monocouches

atomiques environ. Afin d'opérer un contrôle plus précis sur le dépôt, il est encore possible d'utiliser le ou les masques dont il a été question plus haut.

Dans l'exemple considéré, l'argent est
5 déposé de telle sorte qu'il recouvre entièrement les nanostructures de silicium. Dans ce cas, la surface formée possède une reconstruction de type c-2x4.

Les nouvelles nanostructures obtenues ont une RDN. Pour mettre cette RDN en évidence, on étudie
10 la réponse de la surface obtenue par STS, c'est-à dire par spectroscopie à effet tunnel (en anglais, *scanning tunneling spectroscopy*). Les nanostructures de Si, qui sont couvertes d'argent, donnent une réponse I(V) qui présente une résistance différentielle négative. Ce
15 n'est pas le cas de la surface qui est également couverte d'argent (2x3) mais située entre les nanostructures.

Sur la figure 6, on peut voir l'image obtenue par STM, c'est-à-dire l'image de microscopie à
20 effet tunnel (en anglais, *scanning tunnelling microscopy*), en mode topographique, d'une surface de SiC comportant des lignes et des plots quantiques de Si qui sont recouverts d'argent et présentent une résistance différentielle négative Rd.

25 Cette dernière est mesurée par spectroscopie à effet tunnel (STS) et elle est négative quand on passe à la verticale d'un plot ou d'une ligne atomique que l'on a recouverts d'argent. On peut voir cela sur la figure 6 où l'on a représenté les
30 variations de Rd suivant une ligne parallèle à un axe X, l'axe Y de la figure 6 étant perpendiculaire à X.

On a donc fabriqué un ensemble de nanostructures qui possèdent une résistance différentielle négative. Ces nanostructures se comportent comme des « diodes Esaki » de basse dimensionnalité, telles qu'unidimensionnelles à l'échelle atomique.

On précise que la pointe du microscope à effet tunnel a été capable de balayer l'échantillon et que la réponse typique se présente à chaque franchissement de nanostructure.

La figure 7 est une vue schématique de la surface 16 d'un substrat de SiC, sur laquelle on a formé des plots quantiques 18 en silicium conformément à l'invention.

La figure 8 est une vue schématique de la surface 20 d'un substrat de SiC, sur laquelle des plots quantiques 22 en silicium ont été formés, conformément à l'invention, puis organisés.

La figure 9 est une vue en coupe schématique d'un substrat 24 en SiC, dont la surface porte un plot quantique 26 en silicium, qui a été formé puis recouvert d'un métal 28 tel que l'argent, conformément à l'invention.

La figure 10 est une vue en coupe schématique d'un substrat 30 en SiC, dont la surface porte plusieurs plots quantiques 32 en silicium, qui ont été formés conformément à l'invention puis organisés puis recouverts d'un métal 34 tel que l'argent, conformément à l'invention. Dans l'exemple de la figure 10, l'espace compris entre les plots a également été recouvert du métal.

Selon l'invention, il est possible d'utiliser un ou plusieurs masques pour déposer les couches de métal, ici l'argent, aux endroits souhaités.

Ceci est schématiquement illustré sur la figure 11. On y voit la surface 36 d'un substrat de SiC, sur laquelle on a formé des plots quantiques 38 en silicium, conformément à l'invention, puis on a organisé ces plots.

On peut ensuite placer un masque 40, par exemple en silicium, sur la surface et déposer l'argent sur les plots à travers le masque. Dans l'exemple de la figure 11, ce masque comporte une ouverture 42 que traversent les atomes d'argent pour se déposer sur la surface.

Cependant, on peut également utiliser un masque plus complexe, comportant plusieurs ouvertures, ou même plusieurs masques, pour déposer l'argent dans diverses zones de la surface, espacées les unes des autres.

Précisons que les nanostructures conformes à l'invention se comportent comme des diodes Esaki en ce sens que, comme ces dernières, elles ont une RDN.

Remarquons aussi que ces nanostructures sont des jonctions métal-semiconducteur.

Mentionnons également qu'un intérêt supplémentaire de la présente invention réside dans le fait que les surfaces portant les nanostructures recouvertes d'un métal conformément à l'invention peuvent servir de dispositif de stockage d'informations car les nanostructures sont facilement repérables par lecture au moyen d'un microscope à champ proche à effet

tunnel (en anglais, *scanning tunnelling near-field microscope*).

En effet, remarquons que la topographie de la surface, sur laquelle les nanostructures sont formées, devient une véritable carte et que les nanostructures peuvent être plus ou moins espacées. On peut donc stocker des informations entre ces nanostructures ou dans des zones contenant ces nanostructures et retrouver les espaces définis puisque chaque zone est repérable, ce qui permet de les compter et de parvenir ainsi à l'espace recherché.

Par ailleurs, les zones peuvent être spécialement identifiées par exemple par le nombre de nanostructures ou par l'agencement de celles-ci.

Dans la présente invention, au lieu de nanostructures en silicium (recouvertes d'un métal), on peut former et utiliser des nanostructures de carbone (recouvertes d'un métal).

Dans le cas d'un substrat de carbure de silicium à structure cubique, au lieu d'une surface (100) d'un tel substrat, on peut utiliser d'autres surfaces, par exemple des surface (111), (110) etc.

De plus, au lieu d'une structure cubique pour le substrat en carbure de silicium, on peut utiliser d'autres structures, par exemple une structure hexagonale ou une structure rhomboédrique.

REVENDICATIONS

1. Nanostructure ayant une résistance différentielle négative, cette nanostructure étant
5 caractérisée en ce qu'elle comprend :

- au moins une structure (4, 8, 12, 26, 32)
ou au moins une pluralité de ladite au moins une
structure, à la surface d'un substrat de carbure de
silicium (2, 24, 30), la structure étant choisie parmi
10 les plots quantiques, les segments atomiques, les
lignes atomiques et les agrégats, et

- au moins un dépôt de métal (6, 14, 28,
34), ce dépôt de métal recouvrant au moins la structure
ou au moins la pluralité de ladite au moins une
15 structure, ou de la combinaison de deux ou plus de ces
structures.

2. Nanostructure selon la revendication 1,
dans laquelle chaque structure est un plot quantique
20 (26, 32).

3. Nanostructure selon la revendication 1,
dans laquelle chaque structure est une ligne atomique
(4, 8, 12).

25

4. Nanostructure selon la revendication 1,
dans laquelle chaque structure est un segment atomique.

5. Nanostructure selon l'une quelconque des
30 revendications 1 à 4, dans laquelle le dépôt de métal

(6, 14, 28, 34) a une épaisseur allant de une à cinq monocouches atomiques.

6. Nanostructure selon l'une quelconque des
5 revendications 1 à 5, dans laquelle la ou les structures sont constituées de silicium.

7. Nanostructure selon l'une quelconque des
revendications 1 à 5, dans laquelle la ou les
10 structures sont constituées de carbone.

8. Nanostructure selon l'une quelconque des
revendications 1 à 7, dans laquelle le carbure de
silicium a une structure cubique.

15

9. Nanostructure selon la revendication 8,
dans laquelle la surface est une surface (100) du
substrat de carbure de silicium cubique.

20 10. Nanostructure selon l'une quelconque
des revendications 1 à 9, dans laquelle le métal est
choisi parmi les métaux dont la bande d est pleine, les
métaux alcalins, les métaux de transition, les métaux
alcalino-terreux et les terres rares.

25

11. Nanostructure selon la revendication
10, dans laquelle le métal est l'argent.

12. Procédé de fabrication d'une
30 nanostructure ayant une résistance différentielle

négative, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on forme au moins une structure (4, 8, 12, 26, 32) ou au moins une pluralité de ladite au moins une structure, à la surface d'un substrat de carbure de silicium (2, 24, 30), la structure étant choisie parmi les plots quantiques, les segments atomiques, les lignes atomiques et les agrégats, et
- on dépose un métal (6, 14, 28, 34) sur ladite surface, jusqu'à ce que ce métal recouvre au moins la structure ou au moins la pluralité de ladite au moins une structure, ou de la combinaison de deux ou plus de ces structures.

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel chaque structure est un plot quantique (26, 32).

14. Procédé selon la revendication 12, dans lequel chaque structure est une ligne atomique (4, 8, 12).

15. Procédé selon la revendication 12, dans lequel chaque structure est un segment atomique.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, dans lequel l'épaisseur du métal déposé représente une à cinq monocouches atomiques de ce métal.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 16, dans lequel la ou les structures sont constituées de silicium.

5 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 16, dans lequel la ou les structures sont constituées de carbone.

10 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 18, dans lequel le carbure de silicium a une structure cubique.

20 20. Procédé selon la revendication 19, dans lequel la surface est une surface (100) du substrat de carbure de silicium cubique.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 20, dans lequel le métal est choisi parmi les métaux dont la bande d est pleine, les métaux alcalins, les métaux de transition, les métaux alcalino-terreux et les terres rares.

22. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le métal est l'argent.

1/4

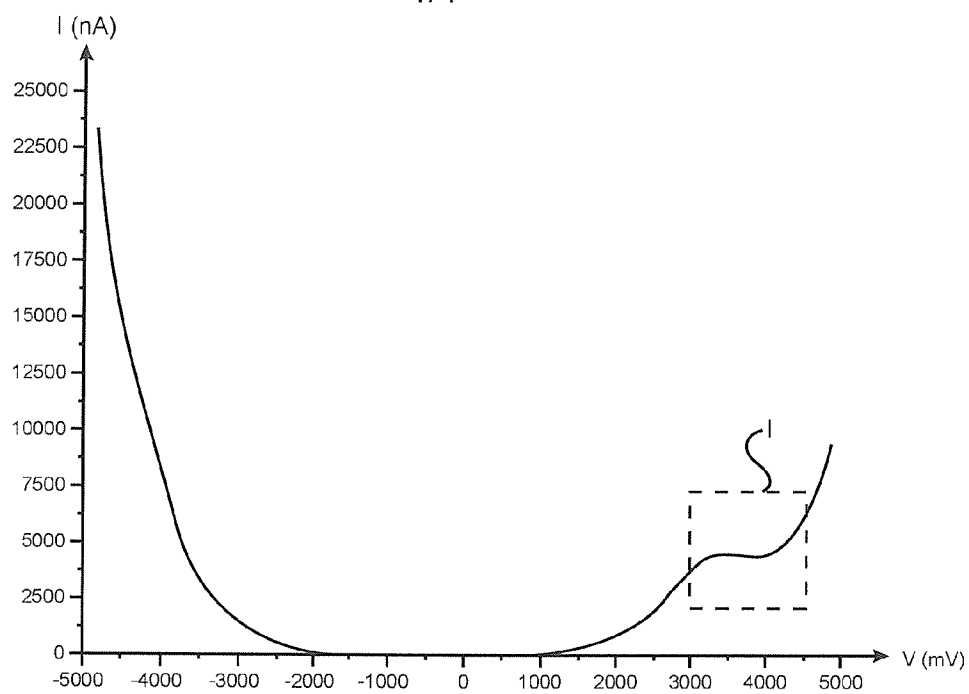


FIG. 1

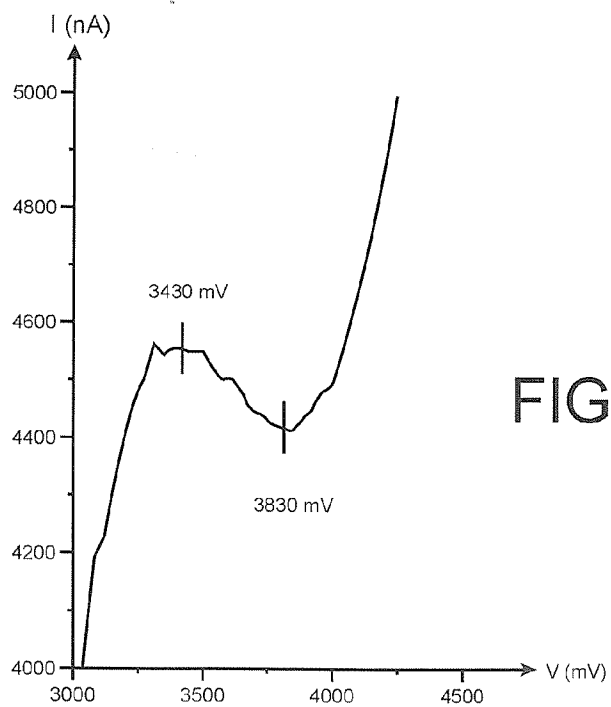


FIG. 2

2/4

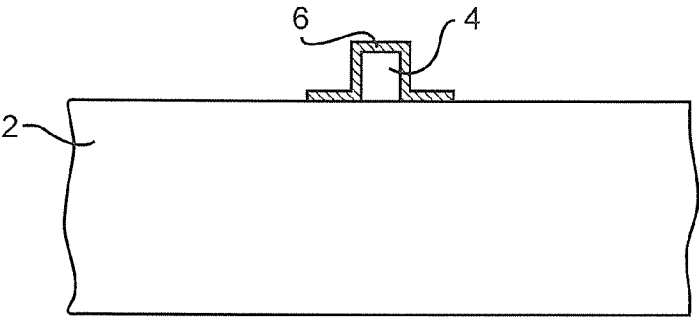


FIG. 3

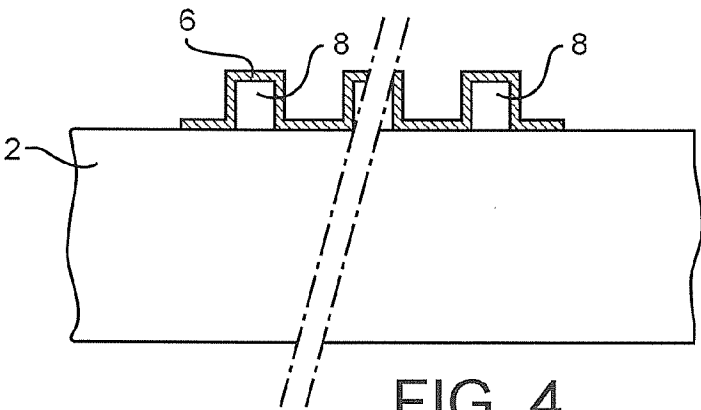


FIG. 4

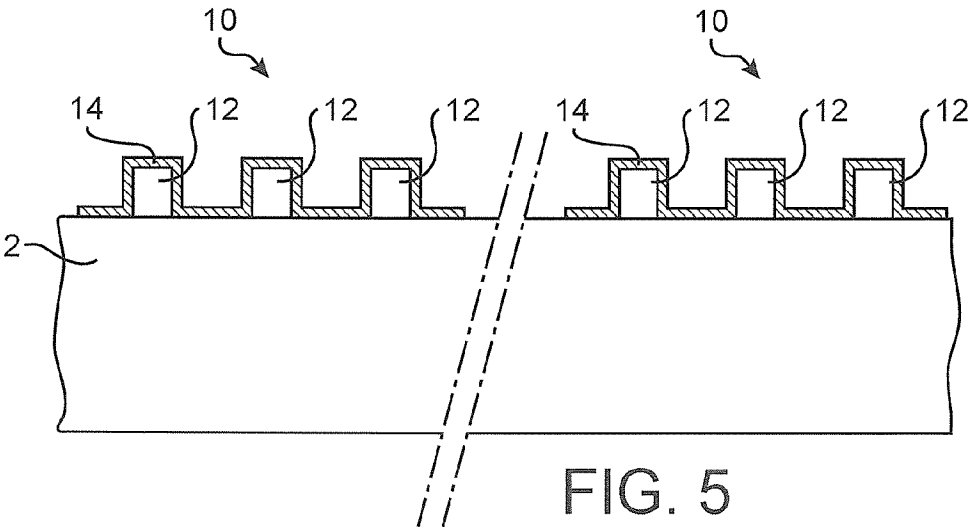


FIG. 5

3/4

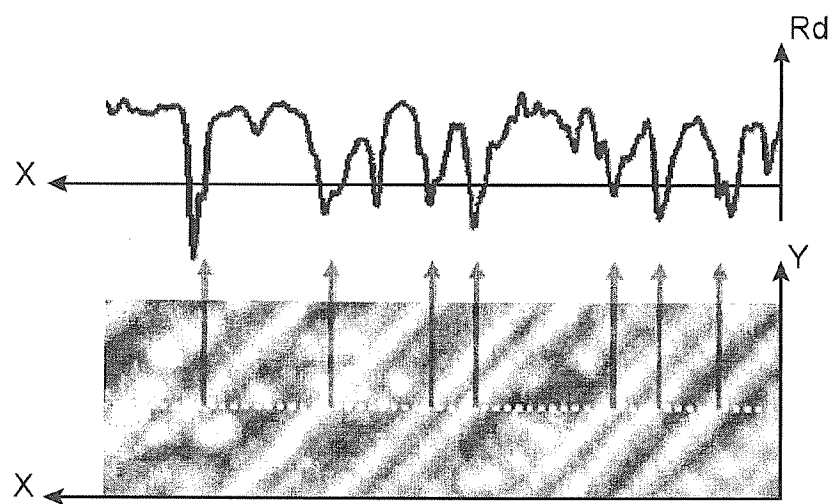


FIG. 6

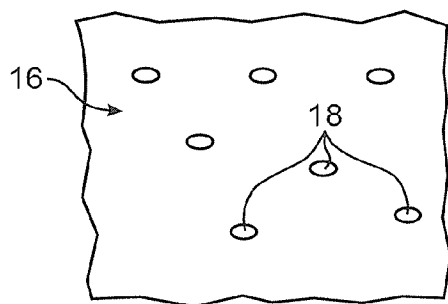


FIG. 7

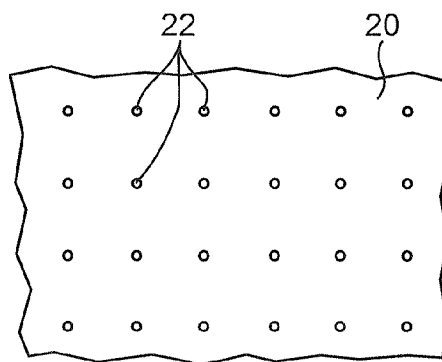


FIG. 8

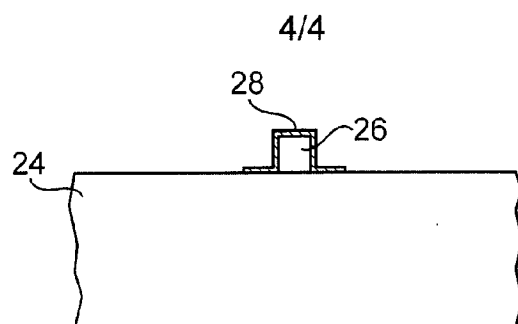


FIG. 9

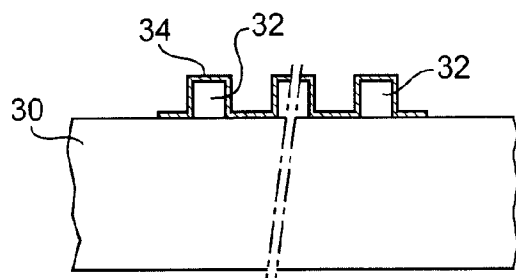


FIG. 10

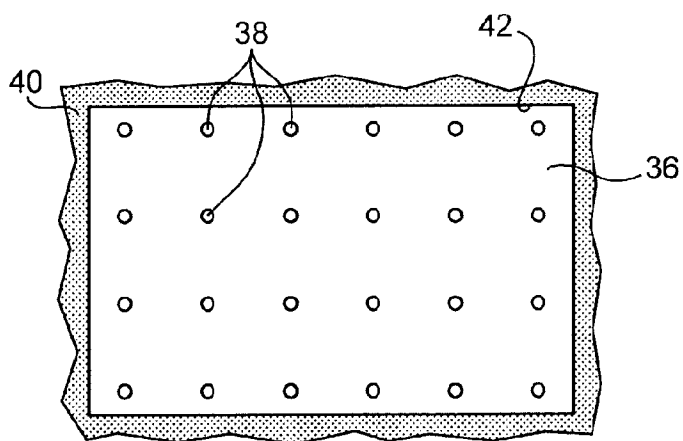


FIG. 11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2006/063692

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. H01L29/12 H01L29/861

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
H01L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|------------|--|-------------------------------|
| Y | <p>BANDYOPADHYAY S ET AL: "Computational paradigm for nanoelectronics: self-assembled quantum dot cellular neural networks"</p> <p>IEE PROCEEDINGS: CIRCUITS DEVICES AND SYSTEMS, INSTITUTION OF ELECTRICAL ENGINEERS, STENVENAGE, GB, vol. 152, no. 2, 8 avril 2005 (2005-04-08), pages 85-92, XP006023893</p> <p>ISSN: 1350-2409</p> <p>page 85 - page 87; figures 1,2</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p> | 1-22 |



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 septembre 2006

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/10/2006

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Franche, Vincent

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°

PCT/EP2006/063692

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| Y | <p>SOUKIASIAN P ET AL: "HIGHLY STABLE SI ATOMIC LINE FORMATION ON THE BETA-SIC(100) SURFACE"</p> <p>HIGLY STABLE SI ATOMIC LINE FORMATION ON THE BETA-SIC(100) SURFACE, vol. 79, no. 13, 29 septembre 1997 (1997-09-29), pages 2498-2501, XP001051684 page 2498 - page 2499; figure 1</p> <p>-----</p> | 1-22 |
| A | <p>KEIICHI HARAGUCHI ET AL: "GAAS P-N JUNCTION FORMED IN QUANTUM WIRE CRYSTALS" APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US, vol. 60, no. 6, 10 février 1992 (1992-02-10), pages 745-747, XP000298853 ISSN: 0003-6951 page 745; figure 1</p> <p>-----</p> | 1-22 |
| A | <p>US 2004/132242 A1 (D ANGELO MARIE [FR] ET AL) 8 juillet 2004 (2004-07-08) alinéa [0024] - alinéa [0059]; figure 1</p> <p>-----</p> | 1-22 |
| A | <p>EP 0 703 626 A (TEXAS INSTRUMENTS INC [US]) 27 mars 1996 (1996-03-27) colonne 9, ligne 25 - colonne 12, ligne 8; figures 9-11</p> <p>-----</p> | 1-22 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2006/063692

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| US 2004132242 A1 | 08-07-2004 | CA 2444865 A1 | 31-10-2002 |
| | | EP 1381561 A1 | 21-01-2004 |
| | | FR 2823739 A1 | 25-10-2002 |
| | | WO 02085778 A1 | 31-10-2002 |
| | | JP 2004524984 T | 19-08-2004 |
| EP 0703626 A | 27-03-1996 | JP 8181335 A | 12-07-1996 |
| | | US 5529952 A | 25-06-1996 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/063692

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01L29/12 H01L29/861

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | <p>BANDYOPADHYAY S ET AL: "Computational paradigm for nanoelectronics: self-assembled quantum dot cellular neural networks"</p> <p>IEE PROCEEDINGS: CIRCUITS DEVICES AND SYSTEMS, INSTITUTION OF ELECTRICAL ENGINEERS, STENVENAGE, GB, vol. 152, no. 2, 8 April 2005 (2005-04-08), pages 85-92, XP006023893</p> <p>ISSN: 1350-2409</p> <p>page 85 - page 87; figures 1,2</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p> | 1-22 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 September 2006

Date of mailing of the international search report

09/10/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Franche, Vincent

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/063692

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | <p>SOUKIASIAN P ET AL: "HIGHLY STABLE SI ATOMIC LINE FORMATION ON THE BETA-SIC(100) SURFACE"</p> <p>HIGLY STABLE SI ATOMIC LINE FORMATION ON THE BETA-SIC(100) SURFACE, vol. 79, no. 13, 29 September 1997 (1997-09-29), pages 2498-2501, XP001051684 page 2498 - page 2499; figure 1</p> <p>-----</p> | 1-22 |
| A | <p>KEIICHI HARAGUCHI ET AL: "GAAS P-N JUNCTION FORMED IN QUANTUM WIRE CRYSTALS" APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US, vol. 60, no. 6, 10 February 1992 (1992-02-10), pages 745-747, XP000298853 ISSN: 0003-6951 page 745; figure 1</p> <p>-----</p> | 1-22 |
| A | <p>US 2004/132242 A1 (D ANGELO MARIE [FR] ET AL) 8 July 2004 (2004-07-08) paragraph [0024] - paragraph [0059]; figure 1</p> <p>-----</p> | 1-22 |
| A | <p>EP 0 703 626 A (TEXAS INSTRUMENTS INC [US]) 27 March 1996 (1996-03-27) column 9, line 25 - column 12, line 8; figures 9-11</p> <p>-----</p> | 1-22 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/063692

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|----------------------------|
| US 2004132242 | A1 | 08-07-2004 | CA 2444865 A1 31-10-2002 |
| | | | EP 1381561 A1 21-01-2004 |
| | | | FR 2823739 A1 25-10-2002 |
| | | | WO 02085778 A1 31-10-2002 |
| | | | JP 2004524984 T 19-08-2004 |
| EP 0703626 | A | 27-03-1996 | JP 8181335 A 12-07-1996 |
| | | | US 5529952 A 25-06-1996 |